

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C10M 169/00, F16C 33/66 //(C10M 169/00, 107:02, 107:32 C10M 105:18, 115:08, 139:00) C10N 10:10, 10:12, 40:02 C10N 50:10	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/03565 (43) 国際公開日 1994年2月17日 (17.02.1994)
(21) 国際出願番号 POT/JP93/01097 (22) 国際出願日 1993年8月2日 (02. 08. 93) (30) 優先権データ 特願平 4/208760 1992年8月5日 (05. 08. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 光澤精工株式会社 (KOYO SEIKO CO., LTD.) (JP/JP) 〒542 大阪府大阪市中央区南船場3丁目5番8号 Osaka, (JP) 日本グリース株式会社 (NIPPON GREASE CO., LTD.) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区茶屋町18番21号 豊崎ビル Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小宮廣志 (KOMIYA, Hiroshi) (JP/JP) 幸野俊和 (KOUNO, Toshiyasu) (JP/JP) 北村昌之 (KITAMURA, Masayuki) (JP/JP) 川口敏弘 (KAWAGUCHI, Toshihiro) (JP/JP) 〒542 大阪府大阪市中央区南船場3丁目5番8号 光澤精工株式会社内 Osaka, (JP) 岡村征二 (OKAMURA, Seiji) (JP/JP) 岩松宏樹 (IWAMATSU, Hiroki) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区茶屋町18番21号 豊崎ビル 日本グリース株式会社内 Osaka, (JP)	(74) 代理人 弁理士 亀井弘勝, 外 (KAMEI, Hirokatsu et al.) 〒542 大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目2番3号 第3松屋ビル 4F かい特許事務所内 Osaka, (JP) (81) 指定国 DE, JP, US. 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : GREASE FOR ROLLER BEARINGS AND GREASE-SEALED ROLLER BEARING		
(54) 発明の名称 転がり軸受用グリースおよびグリース封入転がり軸受		
(57) Abstract This invention relates to grease for roller bearings which contains poly- α -olefin synthetic oil or diphenylether synthetic oil, urea thickening agent, and organic antimony compound or organic molybdenum compound; and a roller bearing in which this grease is sealed. The organic antimony compound or organic molybdenum compound reacts with the rolling surfaces of the inner and outer races and the surfaces of rolling elements in the bearing to form compound films which contribute to the reduction of the tangential force, and to prevent the generation of an excessively large tangential force during the high-speed rotation of a rotary part. This enables the lifetime of a roller bearing, which is used, especially, under severe conditions, to be prolonged.		

(57) 要約

本発明は、ポリ α オレフィン系合成油またはジフェニルエーテル系合成油と、ウレア系増ちょう剤と、有機アンチモン化合物または有機モリブデン化合物とを含有する転がり軸受用グリース、およびこの転がり軸受用グリースを封入した転がり軸受である。有機アンチモン化合物または有機モリブデン化合物が、軸受の内外輪の転走面および転動体の表面と反応して、接線方向の力の低減に寄与する化合物被膜を形成し、高速回転下での過大な接線方向の力の発生を防止する。このため、とくに過酷な条件下で使用される転がり軸受の長寿命化が可能となる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	CS	チェコスロヴァキア	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	DK	デンマーク	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	ES	スペイン	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FI	フィンランド	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	FR	フランス	MC	モナコ	SI	スロベニア
BR	ブラジル	GA	ガボン	MG	マダガスカル	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GB	イギリス	ML	マリ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MN	モンゴル	TD	チャド
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン共和国
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ベトナム
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー		
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド		

明 細 書

転がり軸受用グリースおよびグリース封入転がり軸受

〈技術分野〉

本発明は、とくに高温、高速回転、高荷重等の過酷な条件下で使用されるグリース封入転がり軸受と、この転がり軸受に封入される転がり軸受用グリースに関するものである。

〈背景技術〉

たとえば自動車のエンジン周り等、高温、高速回転、高荷重等の過酷な条件下で使用される転がり軸受においては、近時、高速回転、荷重の増大等、使用条件のさらなる過酷化に伴い、理論的に推定される寿命時間よりも極めて短時間で疲労寿命に到るという問題がある。

上記の原因は、転がり軸受に封入されるグリースの寿命ではなく、転がり軸受自体にあることが、最近の研究で明らかとなってきた。つまり高速回転中に、転動体と内外輪の転走面との間ですべりを伴う過大な接線方向の力が生じ、それによって、転がり軸受が早期に疲労寿命に到るのである。

そこで、転がり軸受に加わる接線方向の力を低減すべく、グリースの潤滑基油として、使用条件に適合し、高温、高速回転条件下において最大の潤滑性能を発揮し得るものを選択する努力がなされているが、単に潤滑基油を選択するだけでは、もはや使用条件のさらなる過酷化に十分に対応できなくなりつつあるのが現状である。

本発明は、とくに過酷な条件下で使用される転がり軸受が早期に疲労寿命に到るのを防止し、転がり軸受の長寿命化を可能とする転がり軸受用グリースと、過酷な条件下で使用しても早期に疲労寿命に到ることがない長寿命のグリース封入転がり軸受とを提供することを目的としている。

25 〈発明の開示〉

本発明の転がり軸受用グリースは、少なくともポリ α オレフィン系合成油またはジフェニルエーテル系合成油を含む潤滑基油と、ウレア系増ちょう剤と、有機アンチモン化合物および有機モリブデン化合物のうちの少なくとも一方とを含有するものである。

また本発明のグリース封入転がり軸受は、上記転がり軸受用グリースを封入したものである。

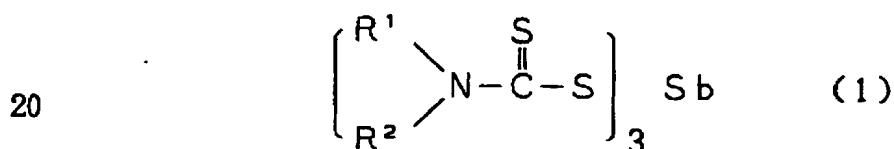
かかる本発明の転がり軸受用グリースおよびグリース封入転がり軸受によれば、摩耗防止剤としてグリースに添加された、アンチモンジチオカーバメート等に
 5 代表される有機アンチモン化合物、またはモリブデンジチオカーバメート等に代表される有機モリブデン化合物が、軸受の内外輪の転走面および転動体の表面と反応して、接線方向の力の低減に寄与する化合物被膜を形成して、高速回転下での過大な接線方向の力の発生を防止する。

また、潤滑基油としてのポリ α オレフィン系合成油またはジフェニルエーテル
 10 系合成油と、ウレア系増ちょう剤とが、上記有機アンチモン化合物、有機モリブデン化合物の特性を最大限に発揮させるとともに、転がり軸受の使用条件に最適の潤滑性能を有するグリースを構成する。

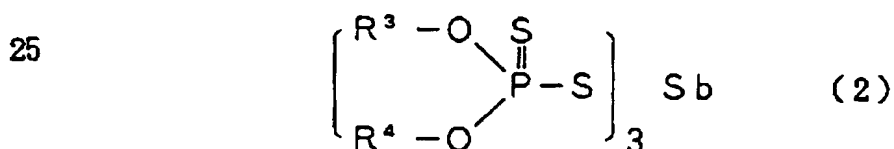
したがって本発明によれば、とくに過酷な条件下で使用される転がり軸受が早期に疲労寿命に到るのを防止し、転がり軸受の長寿命化が可能となる。

15 <発明を実施するための最良の形態>

本発明において、摩耗防止剤として使用される有機アンチモン化合物としては、たとえば下記一般式(1)：



(式中 R^1 、 R^2 は同一または異なって水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)で表されるアンチモンジチオカーバメートや、下記一般式(2)：

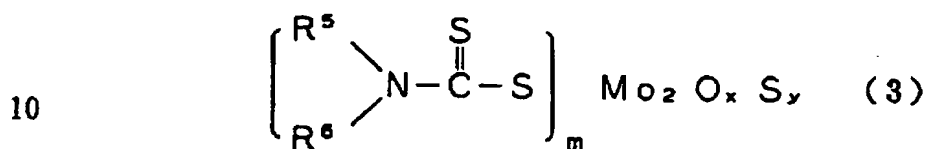


(式中 R^3 、 R^4 は同一または異なって水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)で表されるアンチモンジチオホスフェート等があげられる。

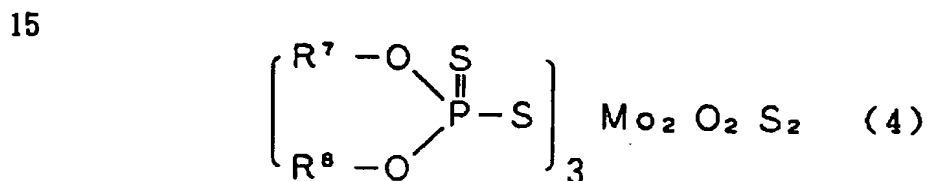
上記一般式(1) で表されるアンチモンジチオカーバメートの具体的化合物としては、たとえばアール・ティー・ヴァンダービルト社 (R.T. Vanderbilt Company, Inc.) 製の商品名「VANLUBE 73」等があげられ、一般式(2) で表されるアンチモンジチオホスフェートの具体的化合物としては、たとえばアール・

5 ティー・ヴァンダービルト社 (R.T. Vanderbilt Company, Inc.) 製の商品名「VANLUBE 622」等があげられる。

また有機モリブデン化合物としては、たとえば下記一般式(3) :



(式中 R^5 , R^6 は同一または異なって水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 m , x , y は任意の数を示す。) で表されるモリブデンジチオカーバメートや、下記一般式(4) :



(式中 R^7 , R^8 は同一または異なって水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。) で表されるモリブデンジチオホスフェート等があげられる。

20

上記一般式(3) で表されるモリブデンジチオカーバメートの具体的化合物としては、たとえばアール・ティー・ヴァンダービルト社 (R.T. Vanderbilt Company, Inc.) 製の商品名「MOLYVAN A」等があげられ、一般式(4) で表されるモリブデンジチオホスフェートの具体的化合物としては、たとえばアール・

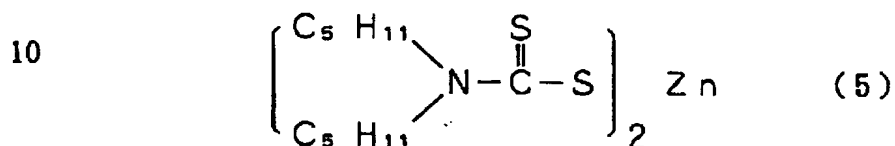
25 ティー・ヴァンダービルト社 (R.T. Vanderbilt Company, Inc.) 製の商品名「MOLYVAN L」等があげられる。

これらの化合物はそれぞれ単独で使用される他、2種以上を併用することもできる。

上記有機アンチモン化合物や有機モリブデン化合物の、摩耗防止剤としての添

加量は本発明ではとくに限定されないが、グリースの主体である潤滑基油と増ちょう剤の合計量の0.1～5重量％程度が好ましい。摩耗防止剤の添加量が0.1重量％未満では、軸受の内外輪の転走面および転動体の表面に、接線方向の力を十分に低減しうる化合物被膜を形成できないおそれがある。逆に摩耗防止剤の添加量が5重量％を超えても、それ以上の添加効果が望めないだけでなく、経済効果の点で不利となるおそれがある。

上記アンチモンジチオカーバメート、モリブデンジチオカーバメートに類似した化合物として、下記構造式(5)：



で表されるジンクジチオカーバメートが一般に知られている。しかしこのものは、高温、高速回転、高荷重等の過酷な条件下では、十分な厚みを有する化合物被膜を形成できないので、本発明においては、摩耗防止剤として使用することはできない。但し、上記ジンクジチオカーバメートは酸化防止剤としての機能を有するので、有機アンチモン化合物、有機モリブデン化合物の作用を阻害しない範囲で併用してもよい。

潤滑基油としては、少なくともポリ α オレフィン系合成油またはジフェニルエーテル系合成油を含むものが使用される。ここでいう、少なくともポリ α オレフィン系合成油またはジフェニルエーテル系合成油を含む潤滑基油としては、全量が上記両合成油のうちの何れかであるものの他、両合成油の混合物や、両合成油を主体としそれに鉱油や他の合成油を添加したものを使用することもできる。他の合成油としては、たとえばポリブテン系合成油、ポリアルキレングリコール系合成油、ポリオールエステル系合成油、ジエステル系合成油、シリコン系合成油、ジフェニルエーテル系以外のポリフェニルエーテル系合成油等の、従来公知の合成油があげられる。鉱油や他の合成油の配合量は、従来の、ポリ α オレフィン系合成油またはジフェニルエーテル系合成油を主体としたグリースの場合と同程度でよい。具体的には、その他の基油の割合は、基油の全量中の30重量％以

下程度が好ましい

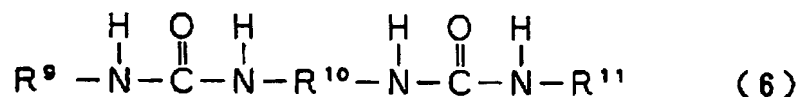
ポリ α オレフィン系合成油としては、種々のオレフィンを原料とする種々の重合度のものを使用でき、その中から、使用条件（とくに使用温度）に適合した粘度を有するものが選択して使用される。またジフェニルエーテル系合成油として

5 は、種々の分子量のものを使用でき、その中から、やはり使用条件（とくに使用温度）に適合した粘度を有するものが選択して使用される。

増ちょう剤としてはウレア系のものが使用され、その中でもとくに、ジウレア系増ちょう剤が好適なものとしてあげられる。

ジウレア系増ちょう剤は、下記一般式(6)：

10

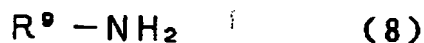


(式中 R^{10} はジイソシアネート残基を示し、 R^9 、 R^{11} は同一または異なってアミン残基を示す。)で表される構造を有し、下記反応式に示すように、ジイソシ

15 アネート化合物(7)とアミン系化合物(8)(9)とを反応させることで製造される。



+



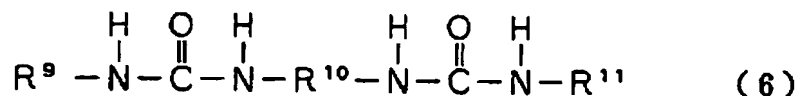
20

+



↓

25



(上記式中の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は前記と同じ基を示す。)

上記反応は潤滑基油中にて行うのが好ましく、これにより均一性の高い反応生成物が得られる。具体的には、ジイソシアネート化合物(7)とアミン系化合物(8)

(9)とを別々に潤滑基油中に溶解して、それぞれジイソシアネート溶液とアミン溶液を作製し、そのいずれか一方を攪拌しつつ他方を徐々に添加して、ジイソシアネート化合物(7)とアミン系化合物(8)(9)とを反応させて、ジウレア化合物を生成させる。あるいは、アミン系化合物(8)(9)をそれぞれ別々に潤滑基油中に溶解して2種のアミン溶液を作製し、それをジイソシアネート溶液と混合して反応させてもよい。

つぎに、反応液を攪拌しながら130～210℃程度、好ましくは140～190℃程度まで加熱、昇温し、その温度で15～40分間程度保持した後、120℃以下、好ましくは室温まで徐冷し、さらにホモジナイザー、3段ロール等を用いて混練すれば、生成したジウレア化合物が潤滑基油中に均一に分散したグリース組成物が得られる。

摩耗防止剤その他の添加剤は、上記反応終了後に添加するのが望ましいが、ジイソシアネート化合物(7)とアミン系化合物(8)(9)との反応を阻害しない成分は、反応前のいずれかの溶液中に添加しておくこともできる。

ジウレア系増ちょう剤の好適な例としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、p-ドデシルアニリン等のアルキル部分の炭素数が8～16のアルキルフェニルアミンと、シクロヘキシルアミンとの反応生成物や、上記4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、ステアリルアミンと、オレイルアミンとの反応生成物等があげられる。とくに前者の、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、アルキルフェニルアミンと、シクロヘキシルアミンの反応生成物は、高温条件下で急激に軟化することがなく、かつ高速回転時に繊維状になって飛散するおそれがないので、高温、高速回転の使用条件下で長期間安定に使用できるものとして、本発明に最も好適に使用される(特開昭61-155496号公報参照)。

ウレア系増ちょう剤の配合量は本発明ではとくに限定されず、グリースの使用条件等に応じて適宜変更することができるが、通常、基油100重量部に対するウレア系増ちょう剤の配合量は0.3～30重量部程度であればよい。

本発明の転がり軸受用グリースには、酸化防止剤、防錆剤、ポタシウムボーレート等の極圧剤など、従来公知の種々の添加剤を、従来と同程度の配合量で配合

してもよい。

- 本発明のグリース封入転がり軸受は、上記本発明の転がり軸受用グリースを封入することで製造される。転がり軸受の形式は本発明ではとくに限定されず、従来公知の種々の形式の転がり軸受に、本発明の構成を適用することができる。転
- 5 がり軸受用グリースの封入量は、転がり軸受の形式や寸法等に応じて適宜変更することができるが、ほぼ従来と同程度でよい。

〈実施例〉

以下に本発明を、実施例、比較例に基づいて説明する。

実施例 1

- 10 潤滑基油としてのポリ α オレフィン（100℃における粘度が8mm²/S）850g中に、アミン成分としての128gのp-ドデシルアニリンと50gのシクロヘキシルアミンとを混合し、攪拌しつつ100℃に加熱してアミン溶液を作製した。

- またこれとは別に、上記と同じポリ α オレフィン850g中に、イソシアネート成分としての122gの4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを混合
- 15 し、攪拌しつつ100℃に加熱してイソシアネート溶液を作製した。

そして、イソシアネート溶液を攪拌しつつアミン溶液を徐々に添加し、アミン成分とイソシアネート成分とを反応させて、ポリ α オレフィン中にジウレア化合物を生成させた。

- 20 つぎに生成したジウレア化合物をポリ α オレフィン中に均一に分散させるべく、反応液を攪拌しながら加熱して150℃まで昇温し、150℃で15～40分間保持した後、室温まで徐冷した。

- そして攪拌を続けながら、前記一般式(1)中のR¹, R²がともにアルキル基であるアンチモンジチオカーバメート〔アール・ティー・ヴァンダービルト社（
- 25 R.T. Vanderbilt Company, Inc.）製の商品名「VANLUBE 73」〕40gと、40gのアミン系酸化防止剤と、同じく40gの防錆剤とを添加し、さらに三段ロールを用いて処理して、転がり軸受用グリースを製造した。

実施例 2

アンチモンジチオカーバメートの添加量を2gとしたこと以外は、実施例1と

同様にして転がり軸受用グリースを製造した。

実施例 3

- アンチモンジチオカーバメートに代えて、前記一般式(3)中の R^5 、 R^6 がともにアルキル基であるモリブデンジチオカーバメート〔アール・ティー・ヴァンダービルト社(R.T. Vanderbilt Company, Inc.)製の商品名「MOLYVAN A」〕40gを使用したこと以外は、実施例1と同様にして転がり軸受用グリースを製造した。

実施例 4

- 潤滑基油として、ポリ α オレフィンに代えて同量のアルキルジフェニルエーテル(100℃における粘度が12mm²/S)を使用するとともに、アンチモンジチオカーバメートに代えて、前記一般式(4)中の R^7 、 R^8 がともにアルキル基であるモリブデンジチオホスフェート〔アール・ティー・ヴァンダービルト社(R.T. Vanderbilt Company, Inc.)製の商品名「MOLYVAN L」〕40gを使用したこと以外は、実施例1と同様にして転がり軸受用グリースを製造した。

実施例 5

アミン成分として、153gのステアシルアミンと51gのオレイルアミンを使用するとともに、イソシアネート成分としての4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの添加量を96gとしたこと以外は、実施例1と同様にして転がり軸受用グリースを製造した。

実施例 6

潤滑基油として、ポリ α オレフィンに代えて、同量のアルキルジフェニルエーテル(100℃における粘度が12mm²/S)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして転がり軸受用グリースを製造した。

実施例 7

- アンチモンジチオカーバメートに代えて、実施例3で使用したのと同じモリブデンジチオカーバメート40gを使用したこと以外は、実施例6と同様にして転がり軸受用グリースを製造した。

実施例 8

アンチモンジチオカーバメートに代えて、実施例3で使用したのと同じモリブ

デンジチオカーバメート 20 g と、実施例 4 で使用したのと同じモリブデンジチオホスフェート 20 g とを使用したこと以外は、実施例 6 と同様にして転がり軸受用グリースを製造した。

比較例 1

- 5 アンチモンジチオカーバメートを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして転がり軸受用グリースを製造した。

比較例 2

- アンチモンジチオカーバメートに代えて、前記構造式(5) で表されるジnkジチオカーバメート (アール・ディー・ヴァンダービルト社 (R. T. Vanderbilt Com
10 pany, Inc.) 製の商品名「VANLUBE AZ」) 40 g を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして転がり軸受用グリースを製造した。

比較例 3

- アンチモンジチオカーバメートに代えて、40 g のポタシウムボーレートを使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして転がり軸受用グリースを製造した。
- 15 上記各実施例、比較例の転がり軸受用グリースの混和ちょう度を、JIS K 2220 「グリース」 所載の混和ちょう度測定方法に準じて測定した。実施例の結果を表 1、2、比較例の結果を表 3 に示す。

- また上記各実施例、比較例の転がり軸受用グリースを、それぞれ両シールド付きのラジアル玉軸受 (呼び番号 6303ZZ) 中に 2 g 封入した後、以下の各試
20 験を行った。結果を同じく表 1 ～ 表 3 に示す。

トラクション係数測定

四円筒式ころがり摩擦試験機を使用して、荷重 1.23 KN、回転数 1500 r.p.m.、すべり率 1% の試験条件下で、トラクション係数を測定した。

軸受寿命の測定

- 25 軸受用グリースを封入したラジアル玉軸受を高速、高負荷条件下で 1000 時間運転して、軌道面に剥離が発生し、軸受が破損に到る時間を計測した。なお、計測は、各サンプル毎に 4 個ずつのラジアル玉軸受を用いて 4 回ずつ行った。

運転条件

回転数 : 18000 r.p.m.

ラジアル荷重 : 250 kg

温度 : 90°C

定格荷重C : 13.5 KN

なお下記表1～表3中、各欄の符号は、以下の化合物に相当する。

- 5 PAO : ポリ α オレフィン
ADE : アルキルジフェニルエーテル
MDI : 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート
PDA : p - ードデシルアニリン
CHA : シクロヘキシルアミン
- 10 StA : ステアリルアミン
OrA : オレイルアミン
SbDTC : アンチモンジチオカーバメート
MoDTC : モリブデンジチオカーバメート
MoDTP : モリブデンジチオホスフェート
- 15 ZnDTC : ジンクジチオカーバメート
KBR : ポタシウムボーレート

20

25

- 11 -

表 1

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
基 油	PAO		1 7 0 0	1 7 0 0	1 7 0 0	—
	ADE		—	—	—	1 7 0 0
増 ち ま う 剤	MDI		1 2 2	1 2 2	1 2 2	1 2 2
	ア ミ ン	PDA	1 2 8	1 2 8	1 2 8	1 2 8
		CHA	5 0	5 0	5 0	5 0
		StA	—	—	—	—
		OrA	—	—	—	—
耐摩耗防止剤			SbDTC 4 0	SbDTC 2	MoDTC 4 0	MoDTP 4 0
ちょう度(60work)			2 7 2	2 6 9	2 7 5	2 6 5
トラクション係数			0 . 0 4 2	0 . 0 4 8	0 . 0 4 5	0 . 0 4 9
軸受寿命 (剥離発生時間)			1 0 0 0 剥離なし	1 0 0 0 剥離なし	1 0 0 0 剥離なし	1 0 0 0 剥離なし

20

25

-12-

表 2

			実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
5	基	PAO	1 7 0 0	—	—	—
	油	ADE	—	1 7 0 0	1 7 0 0	1 7 0 0
	増	MDI	9 6	1 2 2	1 2 2	1 2 2
	ち	ア	PDA	—	1 2 8	1 2 8
	き		CHA	—	5 0	5 0
10	剤		StA	—	—	—
			OrA	—	—	—
	耐摩耗防止剤		SbDTC 4 0	SbDTC 4 0	MoDTC 4 0	MoDTC 20 MoDTP 20
	ちょう度(60work)		2 7 5	2 5 0	2 6 2	2 4 8
	トラクション係数		0 . 0 4 3	0 . 0 4 7	0 . 0 4 8	0 . 0 4 7
15	軸受寿命 (剥離発生時間)		1 0 0 0 剥離なし	1 0 0 0 剥離なし	1 0 0 0 剥離なし	1 0 0 0 剥離なし

20

25

表 3

			比較例 1	比較例 2	比較例 3
5	基	PAO	1 7 0 0	1 7 0 0	1 7 0 0
	油	ADE	—	—	—
		MDI	1 2 2	1 2 2	1 2 2
	増				
	ち	ア	PDA	1 2 8	1 2 8
	ょう		CHA	5 0	5 0
10	剤		StA	—	—
			OrA	—	—
	耐摩耗防止剤		—	ZnDTC 40	KBR 40
	ちょう度(60work)		2 7 3	2 7 0	2 6 9
	トラクション係数		0.059	0.060	0.057
15	軸受寿命 (剥離発生時間)		5 8 8 7 1 0 7 8 9	6 5 1 0 5 1 3 1 1 0 9	2 1 2 1 8 7 1 6 9 1 3 4

上記表 1～表 3 の結果より、有機アンチモン化合物、有機モリブデン化合物の
 20 いずれをも添加しなかった比較例 1、有機亜鉛化合物であるジंकジチオカーバ
 メートを添加した比較例 2、およびポタシウムボーレートを添加した比較例 3 の
 グリースを添加した軸受は、いずれもごく短時間で破損してしまった。これに対
 し実施例 1～5 のグリースを添加した軸受は、いずれも 1 0 0 0 時間の間に破損
 することはなかった。

25 また、潤滑基油として同じポリ α オレフィンを使用した実施例 1～3、5 と比
 較例 1～3 の結果を比較すると、有機アンチモン化合物または有機モリブデン化
 合物の添加により、トラクション係数を低下できることが判った。

以上の事実から、有機アンチモン化合物、有機モリブデン化合物は、軸受の内
 外 の転走面および転動体の表面と反応して、接線方向の力の低減に寄与する化

合物被膜を形成していることが確認された。

また、同じアンチモンジチオカーバメートを添加した実施例 1, 2 の結果を比較すると、その添加量によってトラクション係数には多少の変化が見られるが、軸受自体の寿命にはさしたる影響がないことが判った。

- 5 また、アンチモンジチオカーバメートを同量添加した実施例 1, 5 の結果を比較すると、ウレア系増ちょう剤の種類が違っても、軸受用グリースはほぼ同等の性能を有するものとなることが判った。

- また、実施例 1, 3 の結果より、アンチモンジチオカーバメートを同量のモリブデンジチオカーバメートに置き換えても、軸受用グリースはほぼ同等の性能を
10 有するものとなることが判った。

さらに、実施例 4 の結果より、潤滑基油の種類が違っても、有機モリブデン化合物の添加により、軸受の寿命を延長できることが確認された。

15

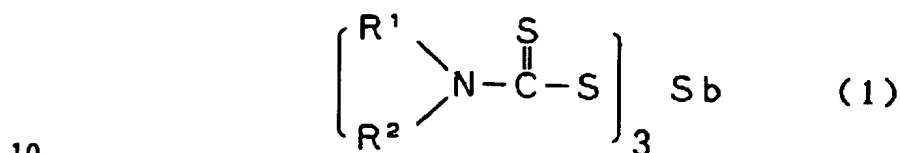
20

25

請求の範囲

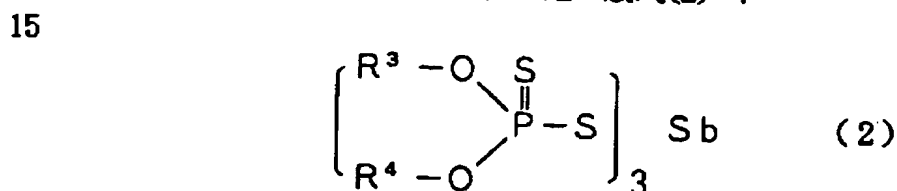
1. 少なくともポリ α オレフィン系合成油またはジフェニルエーテル系合成油を含む潤滑基油と、ウレア系増ちょう剤と、有機アンチモン化合物および有機モリブデン化合物のうちの少なくとも一方とを含有することを特徴とする転がり軸受用グリース。

2. 有機アンチモン化合物が、下記一般式(1) :



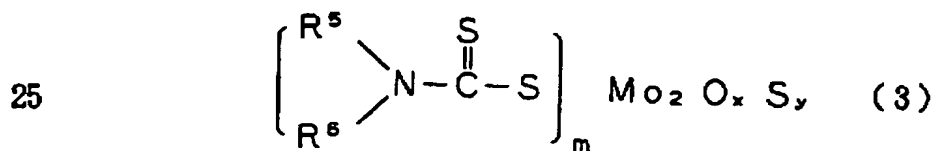
(式中 R^1 , R^2 は同一または異なって水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。) で表されるアンチモンジチオカーバメートである請求項1記載の転がり軸受用グリース。

3. 有機アンチモン化合物が、下記一般式(2) :



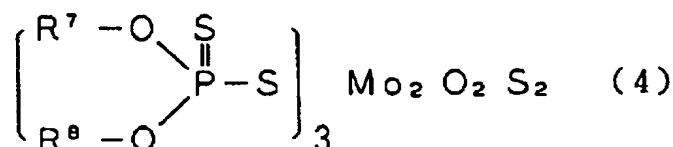
(式中 R^3 , R^4 は同一または異なって水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。) で表されるアンチモンジチオホスフェートである請求項1記載の転がり軸受用グリース。

4. 有機モリブデン化合物が、下記一般式(3) :



(式中 R^5 , R^6 は同一または異なって水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 m , x , y は任意の数を示す。) で表されるモリブデンジチオカーバメートである請求項1記載の転がり軸受用グリース

5. 有機モリブデン化合物が、下記一般式(4) :

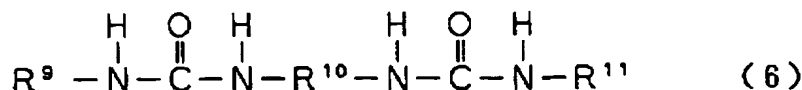


5

(式中 R^7 , R^8 は同一または異なって水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)で表されるモリブデンジチオホスフェートである請求項1記載の転がり軸受用グリース。

6. ウレア系増ちょう剤が、下記一般式(6) :

10



15

(式中 R^{10} はジイソシアネート残基を示し、 R^9 , R^{11} は同一または異なってアミン残基を示す。)で表されるジウレア系増ちょう剤である請求項1記載の転がり軸受用グリース。

7. ジウレア系増ちょう剤が、1モルのジイソシアネート化合物と、2モルのアミン系化合物とを潤滑基油中で反応させて合成される請求項6記載の転がり軸受用グリース。

20

8. ポリ α オレフィン系合成油がポリ α オレフィンである請求項1記載の転がり軸受用グリース。

9. ジフェニルエーテル系合成油がアルキルジフェニルエーテルである請求項1記載の転がり軸受用グリース。

25

10. 有機アンチモン化合物および有機モリブデン化合物のうちの少なくとも一方の添加量が、潤滑基油と増ちょう剤の合計量の0.1~5重量%である請求項1記載の転がり軸受用グリース。

11. 基油100重量部に対するウレア系増ちょう剤の配合量が、0.3~30重量部である請求項1記載の転がり軸受用グリース。

12. 請求項1記載の転がり軸受用グリースを封入したことを特徴とするグリース封入転がり軸受。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl⁵ C10M169/00, F16C33/66//
(C10M169/00, C10M107:02, C10M107:32, C10M105:18, C10M115:08,
C10M139:00), C10N10:10, 10:12, 40:02, 50:10
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C10M169/00-169/06, 107/02-107/18, 107/32, 105/18, 115/08
139/00, C10N10:10, 10:12, 40:02, 50:10, F16C33/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N .
Y	JP, A, 63-46299 (NTN Toyo Bearing Co., Ltd.), February 27, 1988 (27. 02. 88), Claim & GB, A, 2185492 & DE, A1, 3700974 & FR, A1, 2592891 & US, A, 4840740	1, 4-11
PY	JP, A, 4-353599 (NTN K.K.), December 8, 1992 (08. 12. 92), Claim; lines 14 to 16, right column, page 2 (Family: none)	1, 4-11
PY	JP, A, 4-328198 (NTN K.K.), November 17, 1992 (17. 11. 92), Claim; lines 3 to 6, left column, page 3 & GB, A, 2255346 & DE, A1, 4207608 & US, A, 5160645 & FR, A1, 2676065	1, 4-11
A	JP, A, 1-62396 (Exxon Research & Engineering Co.), March 8, 1989 (08. 03. 89), Claim & EP, A1, 301727	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 6, 1993 (06. 10. 93)

Date of mailing of the international search report

November 2, 1993 (02. 11. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01097

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	& US, A, 4822505 & US, A, 4904400 & DE, A1, 3866183 JP, A, 3-210394 (NTN K.K.), September 13, 1991 (13. 09. 91), Claim; lines 6 to 15, upper right column, page 2 (Family: none)	12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁸ C10M169/00, F16C33/66 // (C10M169/00, C10M107:02, C10M107:32, C10M105:18, C10M115:08, C10M139:00) C10N10:10, 10:12, 40:02, 50:10		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁸ C10M169/00-169/06, 107/02-107/18, 107/32, 105/18, 115/08, 139/00, C10N10:10, 10:12, 40:02, 50:10, F16C33/66		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 63-46299 (エヌ・デー・エヌ東洋ベアリング株式会社) 27. 2月, 1988 (27. 02. 88) 特許請求の範囲 & GB, A, 2185492 & DE, A1, 3700974 & FR, A1, 2592891 & US, A, 4840740	1, 4-11
PY	JP, A, 4-353599 (エヌティエヌ株式会社) 8. 12月, 1992 (08. 12. 92)	1, 4-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06. 10. 93		国際調査報告の発送日 02.11.93
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 西川和子 電話番号 03-3581-1101 内線 3444

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の 号
PY	<p>特許請求の範囲, 第2頁右欄第14-16行 (ファミリーなし)</p> <p>JP, A, 4-328198 (エヌティエヌ株式会社) 17. 11月. 1992 (17. 11. 92)</p> <p>特許請求の範囲, 第3頁左欄第3-6行 & GB, A, 2255346 & DE, A1, 4207608 & US, A, 5160645 & FR, A1, 2676065</p>	1, 4-11
A	<p>JP, A, 1-62396 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー) 8. 3月. 1989 (08. 03. 89)</p> <p>特許請求の範囲 & EP, A1, 301727 & US, A, 4822505 & US, A, 4904400 & DE, A1, 3866183</p>	1-3
A	<p>JP, A, 3-210394 (エヌティエヌ株式会社) 13. 9月. 1991 (13. 09. 91)</p> <p>特許請求の範囲, 第2頁右上欄第6-15行 (ファミリーなし)</p>	12